

分子軌道法による Pt_n クラスターの構造と NO 吸着に関する研究

(材料設計)辻本 晶子

分子軌道法を用いて Pt_n クラスタ(n=1~7)のそれぞれのクラスターサイズにおける S=0、1、2 の構造や安定性について調べ、続いて各サイズにおける最安定な Pt_n クラスタへの NO の吸着安定性について調べた。Pt_n クラスタにおいて Pt₇ は quintet が安定となり、その他のサイズでは triplet が安定となった。また、Pt₄ は立体構造が安定で、その他のサイズでは平面構造が安定であった(UHF level)。中でも特に Pt₆ が安定となり、これはマジックナンバーの可能性を示している。

1. 緒言

自動車の排気ガスや工場からの排煙に含まれる NO_x は酸性雨、光化学スモッグの原因物質で環境や人体に悪影響を及ぼす。排気ガス、排煙中の NO_x 浄化触媒として、現在までにいろいろな触媒が開発されてきた。還元剤を用いる選択還元触媒が主流であるが、中でも酸化物表面に金属を担持した金属担持酸化物は NO_x を高効率で浄化し、耐熱性にも優れていることが報告されている。特に Pt、Pd、Rh を Al₂O₃ に添加した三元触媒(Pt-Pd-Rh/Al₂O₃)は排気中の CO や未燃焼炭化水素を還元剤として用い、また、ディーゼルエンジンでは特に問題となる粒子状物質(PM)を同時に除去できる NO_x 選択還元触媒として優れ実用化されている。しかし、触媒の選択性、担持されている金属のクラスターサイズと活性の関連性、それぞれの金属の役割などのメカニズムの詳細は明確にわかっていない。

そこで本研究では特に活性が高いとされている Pt に焦点をあて、NO の吸着性について調べ、触媒表面における活性と選択性の発現メカニズムや貴金属のクラスターサイズと活性の関連性や実験では明らかにされていない反応メカニズムなどを明らかにし、実用化に向けてさらなる発展をはかる。

今回は比較的小さな Pt_n クラスタ(n=1~7)の構造と安定性を調べ、続いて最も安定な構造への NO の吸着安定性について調べた。

2. 計算方法

Pt、NO とともに開殻系であるため、Unrestricted Hartree-Fock(UHF)法を用い、全ての構造について構造最適化を行った。Pt などの重金属においては特に電子相関が重要であるので UMP2(Unrestricted second-order Møller-Plesset perturbation theory)によって構造最適化を行い、得られた最適構造について、CCSD (singlet and doublet Coupled Cluster method)計算を行った。基底関数は NO 分子については(9s6p)/[2s2p]に分極関数 d polarization ($\alpha=1.154, 0.864$)¹⁾を足したものをを用いた。また、Pt 原子に対しては(5s6p3d)/[3s3p2d]+[Kr]4d¹⁰4f¹⁴core ECP²⁾を用いた。

Pt_n クラスタは各サイズの全構造異性体を仮定し S=0、1、2 のそれぞれの構造についてその安定性を比較した。そして、各サイズの Pt_n クラスタの最安定構造と NO の吸着安定性を計算し、吸着前後での電子状態や安定化エネルギーを比較した。

3. 結果および考察

3.1. Pt_n クラスタ (n=1~7) の構造とエネルギー Pt 原子は 5s²5p⁶5d⁹6s¹ の S=1 の電子状態が S=0 よりも CCSD level で 16.02 kcal/mol 安定となった(実験結果 16.6 kcal/mol)。Fig. 1 に n=2~7 の各クラスタサイズにおける最安定構造を示す。Pt₃ では正三角形の状態がもっとも安定となったが、Pt₄ ではひし形ですべての原子が同一面内にある平面構造よりも立体構造が UHF level で 19.58 kcal/mol 安定となり、n≥5 のサイズでは平面構造のほうが安定となった。また、Pt₇ は quintet が安定となるのに対し、その他のサイズでは triplet が安定となった。

次に(1)式によってそれぞれサイズにおけるクラスタの安定性について調べた(Fig. 2)。

$$E_s = E(\text{Pt}_n) - nE(\text{Pt}) \quad (n=2\sim7) \quad (1)$$

Fig. 2 から極小値を与えている Pt₆ が特に安定であることがわかる。このサイズはマジックナンバーであると考えられる。

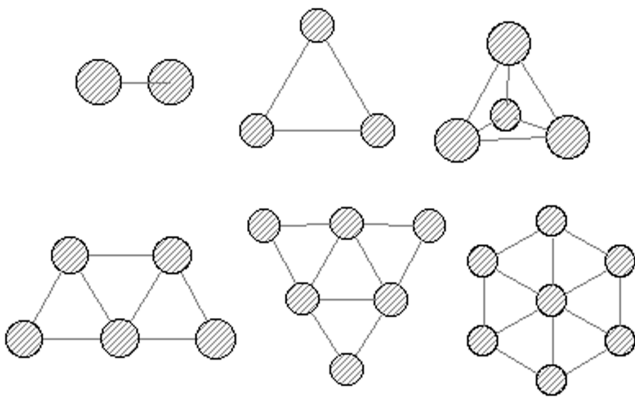


Fig. 1 Pt_n クラスタ (n=2~7) の最安定構造

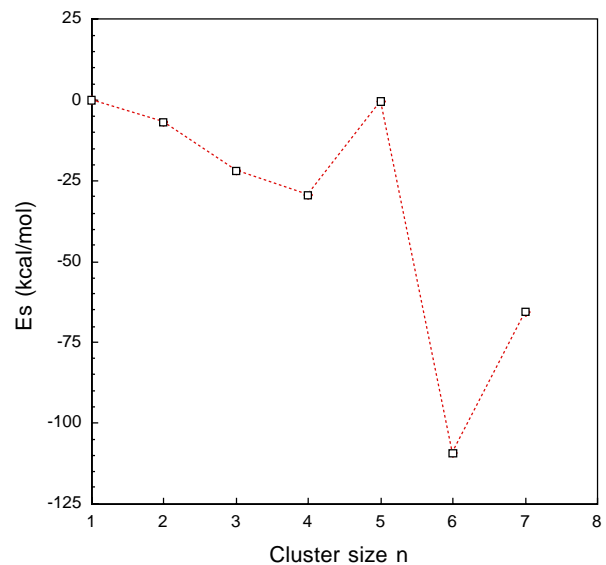


Fig. 2 マジックナンバー

3.2. Pt_n クラスタ (n=1) への NO の吸着性

始めに NO 分子について調べた。UHF 法によって N—O 間の結合距離は 1.151 Å、NO の結合エネルギーは 110 kcal/mol、そして電子状態は $\sigma_s^2 \pi^2 \sigma_p^2 \pi^2 \pi^*$ となった。

HF level で、Pt 原子への NO の吸着安定構造は Fig. 3 のようになった。O 原子でなく N 原子と Pt 原子との間で相互作用することがわかったが、はっきりとした結合性軌道は見られなかった。また、N—O 間の結合距離が伸び、各原子が同一直線上になく NO が傾いて吸着することがわかった。NO の SOMO (single Occupied Molecular Orbital) である π^* 軌道と Pt のスピンのある d_z 軌道の相互作用により吸着安定化が起これと考えられ、CCSD 計算によって明確な結果が得られると考えている。

NO-Pt_n (n=2~7) については検討中であり、当日報告する予定である。

¹⁾ Huzinaga, S.; Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, Y.; Tatewaki, H. In *Gaussian Basis Set for Molecular Calculations*; Elsevier: Newyork, 1984

²⁾ Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 82, 299(1985)

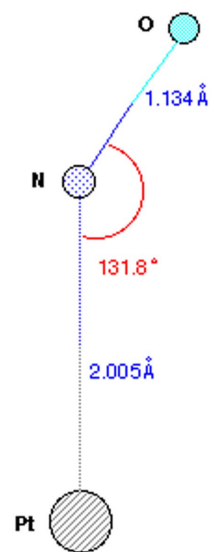


Fig. 3 NO-Pt の最安定構造